

First Hit☐  

L3: Entry 9 of 10

File: DWPI

Dec 22, 1998

DERWENT-ACC-NO: 1999-114938

DERWENT-WEEK: 199913

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Bonding material for glass-contg. material - comprising acrylic-type polymer, epoxy compound and optical cationic polymerisation initiator

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

SEKISUI CHEM IND CO LTD

SEKI

PRIORITY-DATA: 1997JP-0152596 (June 10, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <u>JP 10338850 A</u>	December 22, 1998		006	C09J007/02

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 10338850A	June 10, 1997	1997JP-0152596	

INT-CL (IPC): C08 G 59/40; C09 J 7/00; C09 J 7/02; C09 J 133/06; C09 J 163/00.

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10338850A

BASIC-ABSTRACT:

A bonding material for glass-contg. material contains compsn. which comprises (A) an acrylic type polymer, (B) an epoxy gp.-contg. cpd. and (C) optical cation polymerisation initiator inducing an optical ring-opening polymerisation of epoxy gp. (A) is prepared by polymerising compsn. which contains 100 pts. wt. of (a1) (meth)acrylate type monomer and 0.1-10 pts. wt. of (a2)silane coupling agent. (a2) has a double bond which can copolymerise with (a1).

USE - The bonding material is suitable for bonding glass and other glass-contg. material.

ADVANTAGE - The acrylic type polymer easily stick to the surface of a glass-contg. material under normal conditions with the pressure-sensitive adhesive force of the acrylic type polymer. When the bonding material is cured by photo-irradiation, the glass-contg. material is strongly bonded with a substrate. The silane coupling agent acts as a binder between the surface of glass and the adhesives. The bonding material has good working properties and improved bonding strength.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/5

TITLE-TERMS: BOND MATERIAL GLASS CONTAIN MATERIAL COMPRISE ACRYLIC TYPE POLYMER  
EPOXY COMPOUND OPTICAL CATION POLYMERISE INITIATE

DERWENT-CLASS: A14 A21 A81 G03

CPI-CODES: A04-F01A1; A05-A01E3; A07-A04A; A12-A05; A12-B05; G03-B02D1; G03-B02E2;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1] 018 ; G0373 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58  
D63 F41 F89 D23 D22 D31 D75 D42 D87 F34 ; R05257 G2982 G0384 G0339 G0260 G0022 D01  
D11 D10 D12 D26 D51 D53 D58 D63 D90 F41 F86 F87 ; H0022 H0011 ; L9999 L2528 L2506 ;  
L9999 L2517 L2506 ; K9847\*R K9790 ; S9999 S1285\*R ; P0088 Polymer Index [1.2] 018 ;  
ND01 ; K9745\*R ; K9529 K9483 ; K9676\*R ; B9999 B5301 B5298 B5276 ; N9999 N5743 ;  
B9999 B5243\*R B4740 ; Q9999 Q6677 Q6644 ; Q9999 Q6791 Polymer Index [1.3] 018 ; D01  
D11 D10 D19 D18 D31 D76 D50 D63 F20 F34 P\* 5A O\* 6A D95 ; C999 C077 C000 ; C999  
C340 ; C999 C293 Polymer Index [2.1] 018 ; R00470 G1161 G1150 G1149 G1092 D01 D11  
D10 D19 D18 D32 D50 D76 D93 F32 F30 ; G1570\*R G1558 D01 D11 D10 D23 D22 D31 D42 D50  
D69 D73 D83 F47 7A ; H0022 H0011 ; P1898\*R P0464 D01 D10 D11 D18 D19 D22 D42 D76  
F34 F47 ; L9999 L2391 ; L9999 L2073 ; M9999 M2073 ; K9847\*R K9790 ; P0475 Polymer  
Index [2.2] 018 ; ND01 ; K9745\*R ; K9529 K9483 ; K9676\*R ; B9999 B5301 B5298  
B5276 ; N9999 N5743 ; B9999 B5243\*R B4740 ; Q9999 Q6677 Q6644 Polymer Index [2.3]  
018 ; A999 A179 A157

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1999-034000

First Hit

Generate Collection

Print

L3: Entry 4 of 10

File: JPAB

Dec 22, 1998

PUB-NO: JP410338850A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10338850 A

TITLE: CEMENTING MATERIAL FOR GLASS-CONTAINING MATERIAL

PUBN-DATE: December 22, 1998

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

AMANO, HIROFUMI

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SEKISUI CHEM CO LTD

APPL-NO: JP09152596

APPL-DATE: June 10, 1997

INT-CL (IPC): C09 J 7/02; C08 G 59/40; C09 J 7/00; C09 J 133/06; C09 J 163/00

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a cementing material used to firmly cementing a glass- containing material, having improved workability and realizing an improved working environment.

SOLUTION: There is provided a photocurable hardenable pressure-sensitive adhesive sheet having a composition containing an acrylic polymer, an epoxy compound and a cationic photopolymerization initiator which induces the opening of the epoxy rings, wherein the acrylic polymer is obtained by polymerizing a composition containing 100 pts.wt. (meth)acrylate monomer and 0.1-10 pts.wt. silane coupling agent having a double bond copolymerizable with the (meth) acrylate monomer.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-338850

(43) 公開日 平成10年(1998)12月22日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C 0 9 J 7/02		C 0 9 J 7/02 Z
C 0 8 G 59/40		C 0 8 G 59/40
C 0 9 J 7/00		C 0 9 J 7/00
133/06		133/06
163/00		163/00

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-152596

(22) 出願日 平成9年(1997)6月10日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 天野 裕文

京都市南区上鳥羽上調子町2-2 積水化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 ガラス含有材用接合材

(57) 【要約】

【課題】 作業性及び作業環境の向上を図ることができ、かつガラス含有材を強固に接合し得るガラス含有材用接合材を得る。

【解決手段】 アクリル系ポリマーと、エポキシ基を有する化合物と、エポキシ基の開環を誘発する光カチオン重合開始剤とを含む組成を有する光硬化型粘接着シートからなり、前記アクリル系ポリマーが、(メタ)アクリレート系モノマー100重量部に対し、該(メタ)アクリレート系モノマーと共重合可能な二重結合を有するシランカップリング剤0.1~10重量部を含む組成を重合して得られたポリマーであることを特徴とするガラス含有材用接合材。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリル系ポリマーと、エポキシ基を有する化合物と、エポキシ基の光開環重合を誘発する光カチオン重合開始剤とを含む組成を有する硬化型粘着シートからなり、

前記アクリル系ポリマーが、(メタ)アクリレート系モノマー100重量部に対し、該(メタ)アクリレート系モノマーと共重合可能な二重結合を有するシランカップリング剤0.1～10重量部を含む組成を重合して得られたポリマーであることを特徴とするガラス含有材用接合材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガラスやその他のガラス含有材の接合に好適に用いられる接合材に関し、特に、作業性及び接着強度を高め得るガラス含有材用接合材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、ガラスやガラスを含有する表面を有する部材(以下、ガラス含有材と総称する)の接着には、エポキシ系接着剤、ウレタン系接着剤などが用いられている。しかしながら、これらの接着剤は、通常、液状であるため、接着に際し、液状接着剤を用意し、塗工し、硬化に至るまで接着部分を仮止めするといった煩雑な作業が強いられていた。従って、接着に際しての作業性を高めることができなかった。加えて、液状接着剤では、各種有機溶剤を含有するものが多く、作業環境を悪化させるという問題もあった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ガラスやその他のガラス含有材の接合に好適に用いることができ、作業性及び作業環境を悪化させることなく、十分な接着強度を発現し得るガラス含有材用接合材を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明は、アクリル系ポリマーと、エポキシ基を有する化合物と、エポキシ基の光開環重合を誘発する光カチオン重合開始剤とを含む組成を有する硬化型粘着シートからなり、前記アクリル系ポリマーが、(メタ)アクリレート系モノマー100重量部に対し、該(メタ)アクリレート系モノマーと共重合可能な二重結合を有するシランカップリング剤0.1～10重量部を含む組成を重合して得られたポリマーであることを特徴とするガラス含有材用接合材である。

## 【0005】以下、本発明の詳細を説明する。

(アクリル系ポリマー)本発明において、上記アクリル系ポリマーは、本発明にかかるガラス含有材用接合材に感圧接着性を与えるために用いられている。この場合、感圧接着性を与えるために、ガラス含有材用接合材は、

120℃の雰囲気下でボールタックが1以上あるように構成されることが好ましく、より好ましくは室温で3以上となるように構成される。

【0006】感圧接着性を得るには、被着体に対する濡れ性と凝集力とのバランスが適切であることが必要である。そこで、凝集力を得るために、上記アクリル系ポリマーが用いられる。

【0007】また、本発明では、上記アクリル系ポリマーとして、(メタ)アクリレート系モノマーに上記シランカップリング剤が共重合されたものが用いられており、それによって、ガラスやガラス含有材表面への接着性が高められる。なお、本明細書において、(メタ)アクリレートは、アクリレート及びメタクリレートの双方を包括する表現として用いることとする。

【0008】上記(メタ)アクリレート系モノマーとしては、テトラヒドロフルフルル(メタ)アクリレートやアルキル基の炭素数が1～14であるアルキル(メタ)アクリレートを主成分とするものが好適に用いられる。上記アルキル(メタ)アクリレートとしては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、n-オクチル(メタ)アクリレート、イソノニル(メタ)アクリレート、イソミリスチル(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。

【0009】さらに、上記シランカップリング剤としては、上記(メタ)アクリレート系モノマーと共重合可能な二重結合を有する限り特に限定されないが、例えば、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学社製、商品名:KBM503など)、ビニルトリエトキシシラン(信越化学社製、商品名:KBM1003など)を例示することができる。上記シランカップリング剤は、上記アルキル(メタ)アクリレートモノマーと共重合されるが、一種の架橋剤のように作用するため最終的に得られる接着硬化物の強度が高められる。

【0010】また、上記シランカップリング剤は、(メタ)アクリレート系モノマー100重量部に対し、0.1～10重量部の割合で共重合される。0.1重量部未満では、シランカップリング剤の共重合によるガラス含有材への接着性向上効果が充分でなく、10重量部を超えると、粘着物性が低下する。

【0011】なお、上記アクリル系ポリマーは、複数種併用されてもよい。上記アクリル系ポリマーの分子量については、特に限定されるわけでないが、硬化型粘着シートの形状を保持するためには、重量平均分子量が40万以上であることが望ましく、充分な粘着性を発揮させるには、500万以下が好ましい。

【0012】上記アクリル系ポリマーの製造方法についても特に限定されるわけではないが、モノマー種が限定されないため、光ラジカル重合が望ましい。上記光ラジ

カル重合によりアクリル系ポリマーを生成させる場合には、アクリル系ポリマーを構成するためにラジカル重合されるモノマー成分と、光ラジカル重合開始剤と、後述のエポキシ基を有する化合物と、光カチオン重合開始剤とを含む組成物をシート成形した後、光ラジカル重合を行うことにより、シート中にアクリル系ポリマーを生成させることができる。もっとも、光ラジカル重合されたアクリル系ポリマーを得た後に、該アクリル系ポリマーに、エポキシ基を有する化合物及び光カチオン重合開始剤を混合した後にシート成形してもよい。

【0013】また、好ましくは、上記光ラジカル重合開始剤としては、360nm以上の波長領域の光により活性化される光ラジカル重合開始剤が用いられ、このような光ラジカル重合開始剤としては、例えば、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、 $\alpha$ -ヒドロキシ- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジメチルアセトフェノン、メトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンなどのアセトフェノン誘導体化合物；ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインプロピルエーテルなどのベンゾインエーテル系化合物；ベンジルジメチルケタールなどのケタール誘導体化合物；ハロゲン化ケトン；アシルフォスフィンオキシド；アシルフォスフォナート；ビス-(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド類などを例示することができる。

【0014】(エポキシ基を有する化合物) 本発明では、ガラス含有材用接合材に光を照射して硬化させるために、上記エポキシ基を有する化合物が配合されている。すなわち、エポキシ基を有する化合物が、光カチオン重合開始剤に光を照射して生成したカチオン生成種により開環重合し、硬化型粘接着シートよりなるガラス含有材用接合材が硬化する。

【0015】上記エポキシ基を有する化合物としては、エポキシ樹脂が好適に用いられる。このエポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、グリシジルエーテル型、グリシジリアミン型等のエポキシ樹脂を挙げることができる。

【0016】また、エポキシ基含有オリゴマーも好適に用いることができ、例えば、ビスフェノールA型エポキシオリゴマー(例えば、油化シェルエポキシ社製、エビコート1001、1002等)を挙げることができる。

【0017】さらに、上記エポキシ基含有モノマーやオリゴマーの付加重合体を用いてもよく、例えば、グリシジル化ポリエステル、グリシジル化ポリウレタン、グリシジル化ポリアクリルなどを挙げることができる。

【0018】さらに、これらに他の樹脂成分などを配合したり、付加したりして可撓性を高めたり、接着力や屈曲力の向上を図ってもよく、このような変性体としては、CTBN(末端カルボキシル基含有ブタジエン-ア

クリロニトリルゴム)変性エポキシ樹脂；アクリルゴム、NBR、SBR、ブチルゴム、もしくはイソプレンゴムなどの各種ゴムを樹脂分散させたエポキシ樹脂；上記のような液状ゴムで変性されたエポキシ樹脂；アクリル、ウレタン、尿素、ポリエステル、スチレンなどの各種樹脂を添加してなるエポキシ樹脂；キレート変性エポキシ樹脂；ポリオール変性エポキシ樹脂などを用いることができる。

【0019】(光カチオン重合開始剤) 本発明において、上記光カチオン重合開始剤は、光を照射されることにより活性化され、光カチオン重合開始物質を発生するものであり、光の照射により重合を開始し得るので、比較的低エネルギーで重合を開始することができる。

【0020】上記光としては、紫外線や可視光など適宜の光を用いることができるが、好ましくは、300nm以上、360nm以下の波長の光が用いられる。上記光カチオン重合開始剤としては、使用する波長の光によりエポキシ基の開環反応を誘発し得る限り、特に限定されるわけではないが、300~360nmの波長の光によりエポキシ基の開環反応を誘発し、かつ360nmを超える波長領域で非活性化化合物が好ましく用いられ、このような化合物としては、例えば、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ハロニウム塩、芳香族スルホニウム塩などのオニウム塩類を挙げることができる。このようなオニウム塩類の具体的な例としては、例えば、オプトマーSP-150(旭電化工業社製)、オプトマーSP-170(旭電化工業社製)、UVE-1014(ゼネラルエレクトロニクス社製)、CD-1012(サートマー社製)、サンエイドSI-60L(三新化学工業社製)、サンエイドSI-80L(三新化学工業社製)、サンエイドSI-100L(三新化学工業社製)、CI-2064(日本曹達社製)、CI-2639(日本曹達社製)、CI-2624(日本曹達社製)、CI-2481(日本曹達社製)などを例示することができる。

【0021】なお、上記光カチオン重合開始剤は、単独で用いられてもよく、2種以上併用されてもよい。さらに、有効活性波長の異なる複数の光カチオン重合開始剤を用い、2段階硬化させてもよい。なお、本発明のガラス含有材用接合材には、本発明の目的を阻害しない範囲で、公知の増粘剤、充填剤、着色剤及び難燃剤等を含わせてもよい。

【0022】(配合割合) 本発明に係る硬化型粘接着シートでは、上記アクリル系ポリマーと、エポキシ基を有する化合物との配合割合については、目的とする初期接着力、硬化後の接着強度などに応じて適宜定められ、特に限定されるものではないが、好ましくは、アクリル系ポリマー100重量部に対し、エポキシ基を有する化合物は10~300重量部の割合で配合される。

【0023】エポキシ基を有する化合物の配合割合が100重量部未満の場合には、光を照射して硬化させたとし

でも十分な接着強度を得ることができないことがあり、300重量部を超えると、アクリル系ポリマーの相対的な配合割合が低下し、十分な初期接着力を得ることができないことがある。

【0024】また、上記光カチオン重合開始剤の配合割合についても、その種類によって異なるため、特に限定されるものではないが、好ましくは、エポキシ基を有する化合物100重量部に対し、光カチオン重合開始剤は0.01～5重量部の範囲とされる。光カチオン重合開始剤の割合が0.01重量部未満の場合には、光を照射してもエポキシ基の開環反応を十分に進行させることができないことがあり、接着強度の高い接着硬化物を得ることができないことがあり、5重量部を超えて配合したとしても、硬化を進行させる作用がそれ以上に高まらず、逆に初期粘着力が低下することがある。

【0025】(硬化型粘接着シートの成形) 上記アクリル系ポリマー、エポキシ基を有する化合物及び光カチオン重合開始剤を含むシートを成形する方法については、特に限定されず、従来から用いられている一般的な塗工技術を採用することができる。例えば、①上記各成分を含む組成物を溶剤に溶かし、塗工し、乾燥させることにより硬化型粘接着シートを得る方法や、②アクリル系ポリマーの原料となるモノマーとエポキシ基を有する化合物と光カチオン重合開始剤と光ラジカル重合開始剤とを含む組成物を塗工した後、光カチオン重合開始剤へのエネルギー移動を起こさないが、光ラジカル重合反応を引き起こす長波長の紫外線を照射し、バルク重合させる方法などを挙げることができる。

【0026】光ラジカル重合及び光カチオン重合を開始させる際に用いられる光源としては、特に限定されず、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、メタルハライドランプなどを用いることができる。この場合、表層部分のみの硬化を防止し、内部硬化を促進するには、320nm以下の波長の光をカットして照射することが望ましい。

【0027】(ガラス含有材) 本発明に係るガラス含有材用接合材を用いて接着されるガラス含有材についても特に限定されず、種々のガラス、あるいは表面にガラスを含有する複合材など任意である。

【0028】(接着) 本発明に係るガラス含有材用接合材を用いてガラス等のガラス含有材と、ガラス含有材または他の材料からなる被着体とを接着するに際しては、本発明に係るガラス含有材用接合材をガラス含有材または他方の被着体に貼付する前、または貼付直後にガラス含有材用接合材に光を照射する。

【0029】貼付に際しては、ガラス含有材用接合材は、その粘着性によりガラス含有材及び他方の被着体に容易に粘着させることができる。光の照射により、上記光カチオン重合開始剤が活性化され、エポキシ基を有す

る化合物の開環重合が進行し、硬化が進行する。また、上記アクリル系ポリマーにおいて共重合されているシランカップリング剤がガラス表面との密着性強化作用を発揮し、ガラス含有材表面に結合する。従って、ガラス含有材用接合材がガラス含有材に対して十分な接着強度を持って接着されることになる。よって、被着体とガラス含有材とを本発明に係るガラス含有材用接合材を介して強固に接着することができる。

【0030】光の照射は、光カチオン重合開始剤を活性化させるために行われるものであるため、その波長は光カチオン重合開始剤を活性化させ得る限り特に限定されるわけではないが、好ましくは、300～370nmの波長の光が用いられる。300nm未満では、内部未硬化により十分な接着力が得られないことがあり、370nmを超えると、ガラス含有材用接合材が十分な光エネルギーを吸収しがたくなり、硬化しないことがある。

【0031】さらに、硬化に際して照射する光の照射強度については、5mW/cm<sup>2</sup>以上とすることが望ましい。5mW/cm<sup>2</sup>未満の場合には、光カチオン重合開始剤が十分に活性化されず、ガラス含有材用接合材の硬化が十分に進行しないことがある。

#### 【0032】作用

請求項1に記載の発明では、上記ガラス含有材用接合材が上記硬化型粘接着シートにより構成されているので、接着に際しては、乾式工法によりガラス含有材を接着することができる。すなわち、硬化型粘接着シートが常態では、上記アクリル系ポリマーの粘着力及び凝集力を利用して、ガラス含有材表面に容易に貼付することができる。

【0033】また、上記アクリル系ポリマーは、(メタ)アクリレート系モノマーに対し上記特定の割合でシランカップリング剤を共重合させた構成を有するため、該シランカップリング剤がガラス表面と共有結合を形成し、それによってガラス含有材表面に対する接着強度が高められる。

【0034】また、光を照射することにより、エポキシ基を有する化合物が重合して上記硬化型粘接着シートが硬化し、接着強度が十分に高められ、ガラス含有材が他の被着体と強固に接合される。

#### 【0035】

【実施例】以下、本発明の非限定的な実施例を挙げることにより、本発明を明らかにする。

【0036】(実施例1) テトラヒドロフルフリルアクリレート(THFAと略記する)65重量部と、 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学社製、品番: KBM503)と、光ラジカル重合開始剤として、(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチルペンチルフォスフィンオキシド(チバガイギー社製、商品名: IC1700)0.3重量部、エポキシ化合物(油化シェルエポキシ社製エポキシ樹脂、商

品名：エビコート828）65重量部と、光カチオン重合開始剤（旭電化工業社製、商品名：オプトマーSP170）1.5重量部とを含む組成物を十分に攪拌混合し、得られた光重合性組成物を窒素ガスで20分間バブリングし、溶存酸素を除去した。

【0037】しかる後、表面が離型処理された第1、第2のPET（ポリエチレンテレフタレート）フィルム間に、約200 $\mu$ mの厚みとなるように上記光重合性組成物を成形し、一方のPETフィルム側から400nmの波長の光を照射強度1.0mW/cm<sup>2</sup>となるように15分間照射し、第1、第2のPETフィルムに挟持された硬化型粘接着シートよりなるガラス含有材用接合材を得た。

【0038】（実施例2） $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランに代えて、ビニルトリエトキシシラン（信越化学社製、品番：KBM1003）を用いたことを除いては、実施例1と同様にして硬化型粘接着シートからなるガラス含有材用接合材を得た。

【0039】（比較例） $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを用いなかったことを除いては、実施例1と同様にして硬化型粘接着シートよりなるガラス含\*

\*有材用接合材を得た。

【0040】（接着）実施例1、2及び比較例で得られたガラス含有材用接合材を20mm×20mmの大きさに切断し、一方のPETフィルムを剥離し、25mm×1000mm×厚み1mmのガラス製被着体に貼付し、他方のPETフィルムを剥離し、しかる後ガラス含有材用接合材の露出されている面に365nmの波長の紫外線を照射強度25mW/cm<sup>2</sup>となるようにして1分間照射した。照射後10以内に上記と同様にして用意されたガラスよりなる第2の被着体を貼付し、積層体を得、この積層体に5kg/cm<sup>2</sup>の圧力を厚み方向に1分間加え圧着し、1対のガラス製被着体を上記ガラス含有材用接合材で貼り合わせてなる試験片を得た。

【0041】上記試験片を、23℃、相対湿度65%の環境下で7日間放置し、しかる後剪断方向に0.5mm/分の変位を与え、接合部分の破壊が生じた際の最大荷重を測定した。この最大荷重を剪断接着力とした。結果を下記の表1に示す。

【0042】

【表1】

		実施例1	実施例2	比較例
配 合 ( 単 位 は 重 量 部 )	THFA	65	65	65
	$\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン { 信越化学社製 : KBM503 }	1.0		
	ビニルトリエトキシシラン { 信越化学社製 : KBM1003 }		1.0	
	エポキシ化合物 { 油化シェルエポキシ社製 : エビコートEP828 }	65	65	65
	エポキシ樹脂 { 新日本理化社製 : リカレジンBEO60E }			30
	光ラジカル開始剤 { チバガイギー社製 : IC1700 }	0.3	0.3	0.3
	光カチオン重合開始剤 { 旭電化工業社製 : オプトマーSP170 }	1.5	1.5	1.5
剪断接着力 (kg/cm <sup>2</sup> )		15	18	8

【0043】表1から明らかなように、比較例では、シランカップリング剤を用いなかったので、剪断接着力が8kg/cm<sup>2</sup>と低かった。これに対して、実施例1、2では、それぞれ、上記シランカップリング剤を用いたためか、剪断接着力は15kg/cm<sup>2</sup>、18kg/cm<sup>2</sup>と非常に高かった。

※【0044】

【発明の効果】請求項1に記載の発明によれば、常態ではアクリル系ポリマーの粘着力によりガラス含有材表面に容易に貼付することができる。上記光を照射してエポキシ基の開環重合を進行させてガラス含有材用接合材を硬化させると、ガラス含有材と他の被着体とが硬化の進



行により強固に接合される。さらに、上記シランカップリング剤が(メタ)アクリレート系モノマーに上記特定の割合で共重合されているので、ガラス含有材表面に対し、シランカップリング剤がガラス表面と接着剤とのバインダとなるため、ガラス含有材表面と本発明に係るガラス含有材用接合材の最終硬化物との接着強度が効果的に高められる。

【0045】本発明に係るガラス含有材用接合材は、上記のように乾式工法により接合し得るものであるため、作業性に優れており、かつ作業環境の汚染も引き起こし

ない。また、アクリル系ポリマーの粘着力によりガラス含有材に粘着し得るので、最終的に硬化が完了するまで、仮止めを必ずしも必要としない。従って、仮止めを要しない点からも、作業性を高め得る。

【0046】さらに、液状接着剤では、塗布ムラ等が生じ、それによって部分的な接着不良が生じることがあったのに対し、本発明に係るガラス含有材用接合材は上記のようにガラス含有材表面に粘着力を利用して粘着することができるので、このような塗布ムラ等による粘着不良も生じない。

First Hit☐  

L3: Entry 8 of 10

File: DWPI

Mar 23, 1999

DERWENT-ACC-NO: 1999-261373

DERWENT-WEEK: 199925

COPYRIGHT 2004 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Hardening composition for medical or dental use - comprises water-soluble bridged polymer having ethylene unsaturated base at side chain of polyvinyl alcohol as basic structure

## PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

MATSUKAZE KK

MATSN

PRIORITY-DATA: 1997JP-0238581 (September 3, 1997)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <u>JP 11079926 A</u>	March 23, 1999		008	A61K006/083

## APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 11079926A	September 3, 1997	1997JP-0238581	

INT-CL (IPC): A61 K 6/08; A61 K 6/083; C08 F 16/06; C08 F 290/12; C08 L 29/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11079926A

## BASIC-ABSTRACT:

Medical or dental hardening composition comprises water-soluble bridged polymer having more than one ethylene unsaturated base at a side chain of a polyvinyl alcohol as a basic structure.

USE - The composition is used in the medical or dental field.

ADVANTAGE - The composition is easily applied because of its excellent adhesiveness to biological tissue and mechanical property, and is also hygienically safe because it practically does not release low molecular monomer.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: HARDEN COMPOSITION MEDICAL DENTAL COMPRISE WATER SOLUBLE BRIDGE  
POLYMER ETHYLENE UNSATURATED BASE SIDE CHAIN POLYVINYL ALCOHOL BASIC STRUCTURE

DERWENT-CLASS: A14 A96 D21 D22

CPI-CODES: A08-C01; A08-C07; A10-E01; A11-C02; A12-V02B; D08-A02; D09-C04B;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1] 018 ; P1707 P1694 D01 ; M9999 M2813 ; M9999 M2073 ; S9999 S1616  
S1605 Polymer Index [1.2] 018 ; G0328 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 F36  
F35 D69 D83 C1 7A D58 ; R00446 G0282 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58  
D60 D83 F36 F35 ; R00460 G0306 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D60  
D84 F36 F35 ; R00654 G0760 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D60 D85 F37 F35 E00 E03 ;  
R00901 G0760 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D59 D60 D84 F37 F35 E00 E01 ; R00843 G0760  
G0022 D01 D23 D22 D31 D42 D51 D53 D59 D65 D75 D84 F39 E00 E01 ; R00902 G0760 G0022  
D01 D12 D10 D51 D53 D59 D60 D84 F37 F35 E00 E02 ; R01288 G0760 G0022 D01 D12 D10  
D51 D53 D59 D60 D85 F37 F35 E00 E04 ; H0000 ; H0011\*R ; M9999 M2073 ; S9999 S1616  
S1605 ; P0088 ; P0099 Polymer Index [1.3] 018 ; G0793 G0760 G0022 D01 D51 D53 D60  
D85 D59 F37 F35 E28 E00 D12 D10 ; H0000 ; H0011\*R ; M9999 M2073 ; S9999 S1616 S1605  
Polymer Index [1.4] 018 ; G0806 G0022 D01 D51 D53 D12 D10 D59 D60 D86 D87 F38 F35 ;  
H0000 ; H0011\*R ; M9999 M2073 ; S9999 S1616 S1605 Polymer Index [1.5] 018 ; ND01 ;  
Q9999 Q7987\*R ; Q9999 Q8048 Q7987 ; Q9999 Q7261 ; B9999 B4988\*R B4977 B4740 ; B9999  
B3521\*R B3510 B3372 ; B9999 B5094 B4977 B4740 ; B9999 B4397 B4240 ; K9870 K9847  
K9790 ; N9999 N6439 ; B9999 B4126 B4091 B3838 B3747 ; B9999 B4535 ; B9999 B3725  
B3690 Polymer Index [1.6] 018 ; R01463 G0408 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10  
D12 D26 D51 D53 D58 D63 D86 F27 F26 F41 F89 ; A999 A157\*R ; A999 A771 ; B9999 B5301  
B5298 B5276 ; B9999 B3747\*R ; B9999 B4488 B4466 Polymer Index [1.7] 018 ; G0635  
G0022 D01 D12 D10 D23 D22 D31 D41 D51 D53 D58 D75 D86 F71 ; R00459 G0453 G0260  
G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58 D84 F70 F93 ; R21733 G0453 G0260 G0022 D01 D11  
D10 D12 D26 D51 D53 D58 D85 F70 F93 ; R18902 G0453 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26  
D51 D53 D58 D89 F23 F70 F93 ; R08767 G0817 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D54 D57 D58 D87  
F70 F94 ; A999 A157\*R ; A999 A771 ; B9999 B3521\*R B3510 B3372 Polymer Index [1.8]  
018 ; D01 D11 D10 D26 D53 D51 D58 D86 F93 F70 ; A999 A157\*R ; A999 A771 ; B9999  
B3521\*R B3510 B3372 Polymer Index [1.9] 018 ; D01 D23 D22 D31 D35 D41 D42 D53 D51  
D58 D85 F08 F07 F34 ; A999 A157\*R ; A999 A771 ; B9999 B3521\*R B3510 B3372 Polymer  
Index [1.10] 018 ; D01 D12 D10 D23 D22 D31 D75 D41 D53 D51 D58 D86 F72 ; A999  
A157\*R ; A999 A771 ; B9999 B3521\*R B3510 B3372 Polymer Index [1.11] 018 ; R01740  
G2335 D00 F20 H\* O\* 6A ; A999 A475

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1999-077049

First Hit

Generate Collection

Print

L3: Entry 3 of 10

File: JPAB

Mar 23, 1999

PUB-NO: JP411079926A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 11079926 A

TITLE: MEDICAL AND DENTAL CURABLE COMPOSITION

PUBN-DATE: March 23, 1999

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

FUCHIGAMI, KIYOMI

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KK SHIYOUFUU

APPL-NO: JP09238581

APPL-DATE: September 3, 1997

INT-CL (IPC): A61 K 6/083; A61 K 6/08; C08 F 16/06; C08 F 290/12; C08 L 29/04

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition having high toughness, controlling the elution of a low-molecular monomer, having adhesiveness to organism hard tissue and excellent operability, by including a cross-linkable water-soluble polymer containing a polyvinyl alcohol as a basic skeleton and an ethylenic unsaturated group on a side chain.

SOLUTION: This composition comprises (A) 1-70 wt.% of a cross-linkable water-soluble polymer (a polymer or an oligomer showing radical polymerizability in a water system and nonacidic) containing a polyvinyl alcohol as a basic skeleton and at least one or more ethylenic unsaturated groups on side chains, preferably further (B) acid reactive inorganic powder (sintered powder basically composed of a metal oxide and a metal salt, basic glass, etc.), (C) a polymerization initiator such as an ordinary photopolymerization catalyst, a redox catalyst, etc., (D) 0.1-85 wt.% of a polycarboxylic acid such as a polyacrylic acid, etc., (E) 0.01-25 wt.% an organic acid such as tartaric acid, malic acid, maleic acid, etc., and (F) water.

COPYRIGHT: (C) 1999, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-79926

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月23日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
A 6 1 K 6/083		A 6 1 K 6/083
6/08		6/08 H
C 0 8 F 16/06		C 0 8 F 16/06
290/12		290/12
C 0 8 L 29/04		C 0 8 L 29/04 Z

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-238581

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月3日

(71) 出願人 390011143

株式会社松風

京都府京都市東山区福稲上高松町11番地

(72) 発明者 淵上 清実

京都府京都市東山区福稲上高松町11番地

株式会社松風内

(74) 代理人 弁理士 青山 葆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 医科・歯科用硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 高い靱性を有し、低分子モノマーの溶出がないか、又は極力抑制された生体硬組織接着性を有する、操作性の高い医科・歯科用硬化性組成物を提供する。

【解決手段】 ポリビニルアルコールを基本骨格としエチレン性不飽和基を側鎖にもつ架橋性水溶性ポリマーを含有する医科・歯科用硬化性組成物。上記架橋性水溶性ポリマー、酸反応性無機粉末および水を含むペースト

(A) およびポリカルボン酸、有機酸、水および任意成分として酸非反応性充填材を含むペースト (B) とからなり、レドックス重合開始剤の酸化剤と還元剤とが上記 (A) と (B) とに分かれて含まれる二液性医科・歯科用硬化性組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリビニルアルコールを基本骨格としエチレン性不飽和基を少なくとも一つ以上側鎖にもつ架橋性水溶性ポリマーを含有する医科・歯科用硬化性組成物。

【請求項2】 ポリビニルアルコールを基本骨格としエチレン性不飽和基を少なくとも一つ以上側鎖にもつ架橋性水溶性ポリマー、酸反応性無機粉末、重合開始剤、ポリカルボン酸、有機酸および水を含有する医科・歯科用硬化性組成物。

【請求項3】 重合開始剤がカルボニル系光重合開始剤及びその還元剤である請求項2記載の医科・歯科用硬化性組成物。

【請求項4】 重合開始剤がレドックス重合開始剤である請求項2記載の医科・歯科用硬化性組成物。

【請求項5】 ポリビニルアルコールを基本骨格としエチレン性不飽和基を側鎖にもつ架橋性水溶性ポリマー、酸反応性無機粉末および水を含むペースト(A)およびポリカルボン酸、有機酸、水および任意成分として酸非反応性充填材を含むペースト(B)とからなり、レドックス重合開始剤の酸化剤と還元剤とが上記(A)と(B)とに分かれて含まれる二液性医科・歯科用硬化性組成物。

【請求項6】 ポリビニルアルコールを基本骨格としエチレン性不飽和基を少なくとも一つ以上側鎖にもつ架橋性水溶性ポリマーの含有量が1~70重量%、酸反応性無機粉末の含有量が0.1~90重量%、重合開始剤の含有量が0.001~10重量%、ポリカルボン酸の含有量が0.1~85重量%および有機酸の含有量が0.01~25重量%である請求項2または5記載の医科・歯科用硬化性組成物。

【請求項7】 更に0.1~70重量%の2-HEMA(2-ヒドロキシエチルメタアクリレート)を含む請求項6記載の医科・歯科用硬化性組成物。

【請求項8】 水溶性モノマーおよび/または酸非反応性充填材を更に含有する請求項2~6のいずれかに記載の医科・歯科用硬化性組成物。

【請求項9】 酸反応性無機粉末がフルオロアルミノシリケートガラスである請求項2~6のいずれかに記載の医科・歯科用硬化性組成物。

【請求項10】 ポリカルボン酸が重量平均分子量1,000~500,000であるアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン、無水マレイン酸、アコニット酸、メサコン酸、フマル酸、グルタコン酸、シトラコン酸、2-クロロアクリル酸、3-クロロアクリル酸、トリカルバリル酸及び3-ブテン-1, 2, 3トリカルボン酸の単独重合物または2種以上からなる共重合体である請求項2~6のいずれかに記載の医科・歯科用硬化性組成物。

【請求項11】 有機酸が酒石酸、リンゴ酸、クエン

酸、マレイン酸、イタコン酸、アコニット酸の多塩基性カルボン酸である請求項2~6のいずれかに記載の医科・歯科用硬化性組成物。

【請求項12】 水溶性モノマーがメタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、ビス(アクリルアミド)酢酸、N-ビニルピロリドン、N-ビニルオキサゾリドン、N-ビニルサクシンイミド、N-ビニルホルムアミド、N-ビニル-N-メチルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニル-N-メチルアセトアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、N-N'-(1, 2-ジヒドロキシ)エチレンビスアクリルアミド、1, 3, 5-トリアクリロイル、ヘキサヒドロ、s-トリアジン、アクリル酸ヒドロキシアルキル、メタクリル酸ヒドロキシアルキル、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、けい皮酸、ビニルスルホン酸、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム、メタリルスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸ナトリウム、メタクリル酸、2-スルホエチル、メタクリル酸ナトリウム、2-スルホエチル、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、含リン(メタ)アクリル酸エステル、含リンアクリルアミド誘導体、アクリル酸アミノアルキル、メタクリル酸アミノアルキルエステル、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、アクリルアミド-3-メチルブチルジメチルアミン及びその4級アンモニウム塩、ビニルピリジン、N-ビニルイミダゾール、ビニルベンジルアンモニウム塩、ジアリルアンモニウム塩、N-イソプロピルアクリルアミド、N-ビニルイミダゾール、ビニルベンジルアンモニウム塩、ジアリルアンモニウム塩、アクリルアミド-N-グリコール酸である請求項8記載の医科・歯科用硬化性組成物。

【請求項13】 酸非反応性充填材が、その表面がエチレン性不飽和基にて被覆されている無機酸化物である請求項8記載の医科・歯科用硬化性組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、医科・歯科の分野において用いられる新規な医科・歯科用硬化性組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】医科・歯科の分野において骨欠損部への充填材、歯科補綴物等の合着では従来よりリン酸亜鉛セメント、カルボキシレートセメント、ガラスアイオノマーセメント及びレジンセメントが用いられてきた。最近まではレジンセメント等樹脂を基本とする修復材料はリン酸亜鉛セメント及びカルボキシレートセメントと比較し一般的に高い靱性を持つために、広く医学・歯学の分

野において利用されていた。

【0003】しかし、これらのレジンセメント等樹脂を基本とする生体接着充填材料は2-HEMA等の低分子のエチレン性不飽和基含有モノマーを有し、硬化後においても残留する未反応の低分子モノマーが溶出し、生体組織に対し多大な影響を与えると報告されている。またこの様な低分子のエチレン性不飽和基含有モノマーを含有しない材料として、先に述べたカルボキシレートセメント、グラスアイオノマーセメントが従来より使用されているが、これらの材料はその硬化体がかかり高い脆性を示すため使用部位が限定されていた。

【0004】これらの問題を回避するため、それらの成分に水溶性低分子のエチレン性不飽和基含有モノマー及び重合開始剤を含有させた光重合性グラスアイオノマーセメントの開発も報告されているが、先ほど記載したように、硬化後においても残留する未反応の低分子モノマーが溶出し、生体組織に対し多大な影響を与えると報告されている。

【0005】さらに、特開昭62-149715号公報等においては、酸基及び/またはその反応性誘導体基を含む重合可能な不飽和モノマー及び/またはオリゴマー及び/またはプレポリマーが報告されているが、一分子中に酸基及びエチレン性不飽和基を含有するモノマーを用いたとしても、硬化体からの未反応の低分子モノマーの溶出は防げず、また、一分子中に酸基及びエチレン性不飽和基を含有するプレポリマーを用いたとしても、そのエチレン性不飽和基の反応性及び水溶性にするためのグラフト化率の関係上、そのセメント組成物中には2-HEMA、Bis-GMA等の低分子モノマーの多量の添加が不可欠であった。

【0006】特開平4-173713号公報には、ガラス粉末、水溶性ポリマーおよび水を含有するペーストとポリカルボン酸水溶液からなる作業性の改良された歯科用グラスアイオノマーセメント組成物が開示されている。しかしこの組成物から得られた硬化セメントは機械的特性が十分ではない。

【0007】この様に従来の技術においては高い靱性を有し、低分子モノマーの溶出のない、且つ操作性の良いセメント組成物を得ることは困難であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は高い靱性を有し、低分子モノマーの溶出がないか、又は極力抑制された生体硬組織接着性を有する、操作性に優れた歯科・歯科用硬化性組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、ポリビニルアルコールを基本骨格としエチレン性不飽和基を側鎖にもつ架橋性水溶性ポリマーを含有する歯科・歯科用硬化性組成物に関する。詳しくは、本発明は、ポリビニルアルコールを基本骨格としエチレン性不飽和基を少なくとも

一つ以上側鎖にもつ架橋性水溶性ポリマー、酸反応性無機粉末、重合開始剤、ポリカルボン酸、有機酸および水を含有する歯科・歯科用硬化性組成物に関する。

【0010】ひとつの態様として、本発明は、ポリビニルアルコールを基本骨格としエチレン性不飽和基を少なくとも一つ以上側鎖にもつ架橋性水溶性ポリマー、酸反応性無機粉末および水を含むペースト(A)およびポリカルボン酸、有機酸、水および任意成分として酸非反応性充填材を含むペースト(B)とからなり、レドックス重合開始剤の酸化剤と還元剤とが上記(A)と(B)とに分かれて含まれる二液性歯科・歯科用硬化性組成物に関する。本発明において硬化性組成物とは具体的にはセメント組成物、印象材、接着剤、プライマー、コンポジットレジン、人工歯、義歯、床用材料および歯科歯科用補綴材料等を含む。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明で用いられるポリビニルアルコールを基本骨格としエチレン性不飽和基を少なくとも一つ以上側鎖にもつ架橋性水溶性ポリマー(以下、架橋性水溶性ポリマーという)は、水系において良好なラジカル重合性を示すオリゴマーまたはポリマーである。

【0012】本発明の架橋性水溶性ポリマーは非酸性でなければならない。酸性基を有する場合は酸反応性無機粉末と反応して、酸反応性無機粉末を消費し、また酸反応性無機粉末との反応生成物がペースト中に生成し、ペーストがゲル化する。したがって、本架橋性水溶性ポリマーは、その調製工程では、ポリビニルアルコール成分、即ち酢酸ビニルとの共重合成分としてカルボキシル基を有するモノマーを用いる場合であっても、含有するカルボキシル基のほとんどすべてはエチレン性不飽和基を有するグラフト成分と反応付加することによってグラフトされて消費されていなければならない。また、これらの架橋性水溶性ポリマーの分子量は、一般に1,000から500,000の範囲が好ましく、特に、2,500から100,000の範囲が好ましい。

【0013】ポリビニルアルコールを基本骨格とするポリマーにエチレン性不飽和基を側鎖として導入して架橋性水溶性ポリマーとするためには、代表的な方法として、ポリビニルアルコール成分である酢酸ビニルに共重合モノマーとして官能基を有するモノマーを用いて共重合体を重合し、ケン化した後これを基本骨格ポリマーとして、この官能基にエチレン性不飽和基を有する化合物を付加する方法である。このような官能基としては、カルボキシル基、水酸基、リン酸基、酸無水物基、アミノ基、アミド基、エポキシ基等を用いることができるが、最も好ましい官能基はカルボキシル基である。上記基本骨格ポリマーにおいてアクリル酸の一部または全部がアクリル酸以外のモノマー、例えばメタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、4-AET、4-META等の少なくとも1個以上のカルボキシル基を有するビニル重合性

モノマーであってもよい。これらはラジカル重合性であればよく、カルボキシル基が塩または酸無水物の形で酢酸ビニルと共重合させてもよい。また、この共重合においては少なくとも1種類はカルボキシル基を有するモノマーを含む3種類以上のラジカル重合性モノマー類を共重合させても何ら問題ない。

【0014】本発明の硬化性組成物中、架橋性水溶性ポリマーの割合は1〜70重量%、好ましくは5〜50重量%、特に好ましくは20〜30重量%である。70重量%より多くなると粘度上昇が著しくなり、操作性に支障をきたすため好ましくなく、また1重量%より少ない場合は架橋性水溶性ポリマーが十分に架橋せず、セメント硬化物の機械的特性が十分高くない。官能基と反応してポリマーの側鎖にエチレン性不飽和基を導入することのできる化合物はグリシジルメタアクリレート、メタアクリル酸クロライドやアクリル酸クロライドのような酸クロライド類、アミン化合物を挙げることができる。好ましいグリシジルメタアクリレートである。基本骨格ポリマーとしては、上記のような共重合体の他、ポリビニルアルコールそのものも用いることができる。

【0015】基本骨格ポリマーにおいて、酢酸ビニルとの共重合成分として、上記カルボキシル基含有ビニルモノマーに加えて、更に、アクリルアミド等のアミノ基を有するラジカル重合性モノマーを共重合させても何ら問題ない。また、生成ポリマーの屈折率等を調整するなどの目的でスチレン等のフェニル基を有するモノマーと共重合させてもよい。この場合、水に対する溶解性に問題が生じる場合はスルホン化等により水溶性としてもよい。この場合、水溶性であり且つその水溶液の水素イオン濃度が中性域であり、エチレン性不飽和基がグラフト化されているポリマーであれば、好適に使用可能である。

【0016】本発明の組成物中に用いる酸反応性無機粉末としては、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化マグネシウムを代表とする金属酸化物および塩化カルシウム、塩化亜鉛を代表とする金属塩を基本とした焼結粉末や、塩基性ガラスが適当である。塩基性ガラスには溶融急冷法で作製されるものであっても、有機溶液からSol-gel法によって作製されたものであっても差し支えない。また、酸反応性無機粉末の粒形は球状であろうと、削片状であろうと、また両者の混合物であろうと差し支えない。好ましいガラスとしては、フルオロアルミノ珪酸塩ガラス、ほう酸ガラス及びリン酸ガラスが適当である。フルオロアルミノ珪酸塩ガラスが工業的にも最も好ましい。

【0017】本発明に使用するポリカルボン酸としては、ポリアクリル酸、アクリル酸と3-ブテン-1,2,3トリカルボン酸の共重合物、アクリル酸とマレイン酸の共重合物、アクリル酸と無水マレイン酸の共重合物、メタクリル酸とマレイン酸の共重合物、アクリル酸とイタ

コン酸の共重合物等のカチオン性電解質高分子が使用できる。また、水溶性を損なわない程度でスチレン等も共重合させる事も可能である。更に、水溶性を損なう程の疎水基を導入した場合でもスルホン化等により水溶性とすることが可能である。

【0018】ポリカルボン酸の硬化性組成物中に占める割合は0.1重量%から85重量%、好ましくは5重量%から80重量%の範囲である。0.1重量%以下では、硬化体強度を十分に上げるだけの酸-塩基反応が得られず、85重量%を越えた場合には粘性及び硬化体水素イオン濃度が低いため、実用に適さない。ポリカルボン酸の分子量は一般に1,000から500,000が好ましく、特に、2,000から100,000が好ましい。

【0019】本発明の硬化性組成物中には、ポリカルボン酸と共に0.01重量%から25重量%、好ましくは0.1〜15重量%の有機酸を添加するのが好ましい。有機酸の例としては酒石酸、リンゴ酸、クエン酸、マレイン酸、イタコン酸、アコニット酸を例示することができる。好ましくは酒石酸、リンゴ酸、マレイン酸である。これらは、混合時に溶出するカルシウムイオン等と素早く反応し、混合系の粘性上昇を抑える働きをする。すなわちスカベンジャーの役割をはたし、さらには、硬化後の硬化体の強度にも影響をあたえる。またポリアクリル酸と反応性無機粉末との反応を穏やかにし、セメントの作業性を改良する。

【0020】重合開始剤としては、一般的な光重合触媒、レドックス触媒等ラジカルを発生するものは好適に使用可能である。レドックス触媒としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソブチルバレロニトリル等のアゾ化合物、過酸化ベンゾイル、イソブチルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、クミルパーオキシオクテート、 $\alpha$ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 $\alpha$ -ブチルパーオキシセブテート、ラウリルパーオキシド、ジ- $\alpha$ -ブチルパーオキシド、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカンボネイト等の有機過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等の無機パーオキシド化合物がある。これらの還元剤として、L-アスコルビン酸、L-ソルビン酸、メタ重亜硫酸ナトリウム、硫酸第二鉄、塩化第二鉄、ロングリット等が挙げられる。

【0021】光重合触媒としては芳香族1,2-ジケトンモノケタール類、ベンゾフェノン、置換ベンゾフェノン、ベンゾインメチルエーテル、イソプロポキシベンゾイン、ベンゾインフェニルエーテルまたはベンゾインイソブチルエーテル等が挙げられる。可視光線感光開始触媒のなかではカンファーキノンのようなジケトン類が特に好ましい。これらの成分に加えて、アミン又はアミンの塩類またはスルフィン酸又はスルフィン酸の塩類の添加も有用である。ここで言うアミンとしてはN,N-ジメ



チルアニリン、N,N-ジメチル-p-トルイジン、N-メチル-N- $\alpha$ -ヒドロキシエチルアニリン、N,N-ジ- $\alpha$ -ヒドロキシエチルアニリン、N-メチル-アニリン、N-メチル-p-トルイジン、ジメチルアミノ安息香酸及びそのエステル及びブチルジエタノールアミンがある。好ましくはこれらのアミンまたはアミンの塩は(メタ)アクリレート基をその分子内に含む。スルフィン酸とその塩類としてはベンゼンスルフィン酸ナトリウム、ベンゼンスルフィン酸カルシウム、ベンゼンスルフィン酸トリエチルアンモニウム、トルエンスルフィン酸リチウム、ベンゼンスルフィン酸、N,N-ジメチル-p-トルイジンスルフィネート類等を挙げられる。

【0022】本発明の医科・歯科用セメント組成物中には、硬化物の強度を高めるために、70重量%以下の範囲で2-HEMAを添加してもよい。これより添加量が多くなると、2-HEMAが未反応の状態で硬化物中に残留し、溶出してくる心配がある。

【0023】本発明の医科・歯科用セメント組成物中には、更に必要に応じて、その他の酸非反応性充填材を含むことができる。酸非反応性充填材としては、アエロジルR972(日本アエロジル社製)やアエロジルAL203-C(日本アエロジル社製)などの酸化珪素やアルミナが好ましいが、ポリアクリル酸のようなカルボキシル基と水存在下で反応しない物であればどのような無機質充填材も使用できる。また、所望するならば、これらの酸非反応性充填材は表面処理を施してもよい。すなわち、酸またはアルカリによる洗浄処理が施されていてもよいし、またはキレート剤処理、エチレン性不飽和基およびメトキシ基やエトキシ基に代表されるアルコキシ基を一分子内にもつシラン処理等による被覆も好適である。これら酸反応性無機粉末および充填剤の全体に占める割合は0.1重量%から90重量%が好ましく、より好ましくは10重量%から85重量%、更に好ましくは50~80重量%である。

【0024】本発明の医科・歯科用硬化性組成物は、架橋性水溶性ポリマー即ちポリビニルアルコールを基本骨格としエチレン性不飽和基を側鎖にもつ架橋性水溶性ポリマー、酸反応性無機粉末および水を含むペースト

(A)およびポリカルボン酸、有機酸、水および任意成分として酸非反応性充填材を含むペースト(B)とからなり、レドックス重合開始剤の酸化剤と還元剤とが上記(A)と(B)とに分かれて含まれる二液を調製しておき、使用時に(A)のペーストと(B)のペーストを混

合して使用する二液性の硬化性として使用することが便利である。(A)および(B)成分はいずれも2年以上の長期にわたって安定であるため、使用者のところで保存しておくことができる。二液性硬化性の場合、レドックス触媒系等の複合系成分は、それぞれの成分を(A)と(B)とに分けて配合しておくこともできる点でも好ましい。

【0025】本発明の医科・歯科用セメント組成物を構成する各成分は次の配合比で使用される：ポリビニルアルコールを基本骨格としエチレン性不飽和基を側鎖にもつ架橋性水溶性ポリマーは0.1~50重量%、好ましくは5~30重量%、酸反応性無機粉末は1~90重量%、好ましくは50~80重量%、重合開始剤は0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%、ポリカルボン酸は0.1~85重量%、好ましくは30~70重量%および有機酸は0.01~25重量%、好ましくは1~15重量%、酸非反応性充填材は0.1~50重量%、好ましくは10~30重量%である。

【0026】次に実施例により本発明をより具体的に説明するが、これらは本発明の範囲を限定することを意図としていない。

〔ポリマー成分の調製〕

製剤例1：ポリビニルアルコール-アクリル酸共重合体の合成

モーター付き攪拌棒、窒素ガス導入管、温度計を備えた500mlの4つ口フラスコに酢酸ビニルモノマー100gとアクリル酸10g及びメタノール100mlを仕込み、さらにAIBN 0.5gをメタノール10mlに溶かした溶液を添加し、窒素置換しながら攪拌をはじめた。ウオータバスによる加温を開始し、メタノールの沸点下にて7時間環流攪拌をおこなった。放冷後、この溶液をメタノール1Lに添加し、35%水酸化ナトリウム水溶液30gを添加し放置した。その後、白色の重合体ケン化物が析出した。これを、通法に従い、精製した。これを塩酸性後精製し収率95%でポリビニルアルコール-アクリル酸共重合体を得た。ケン化度は97%であった。重合度は22,000であった。

【0027】製剤例2~6

表1に記載したモノマー類を使用して、製剤例1と同様の方法で種々の共重合体を得た。共重合体のケン化度および重合度も表1に示した。

【0028】

【表1】

製剤例	モノマー (g)			収率 (%)	ケン化度 (%)	分子量 (*)
	酢酸ビニル	アクリル酸	その他			
2	100	15	—	96	97	25000
3	100	20	—	95	95	27000
4	100	30	—	93	99	30000
5	100	20	マレイン酸 10	92	98	29000
6	100	20	無水マレイン酸 10	90	98	28000

\*: GPCによるポリスチレン換算数平均分子量

#### 【0029】製剤例7: ポリビニルアルコール-アクリル酸グラフトポリマーの合成

モーター付き攪拌棒、温度計を備えた500mlの4つ口フラスコにナカライ社製ポリビニルアルコール（重合度500、ケン化度88%）50g、ジメチルスルホキシド250ml及びメトキシヒドロキノン0.5gを仕込み、ウォーターバスにて内温を50℃に保ち十分攪拌溶解した。その後、滴下ロートにて無水アクリル酸29gを5時間かけて滴下した。反応終了後、生成溶液を3Lのメタノール中に投入しグラフト化ポリマーを沈殿させた。通法に従い、溶解・沈殿を繰り返す、精製した。エステル化率は17mol%で収率は85%であった。

#### 【0030】製剤例8: ポリビニルアルコール-アクリル酸共重合体のグリシジルメタクリレートによるグラフト化

攪拌モーター、温度計、環流冷却器を備えた500mlの4つ口フラスコに製剤例1で得たポリビニルアルコール-アクリル酸共重合体50gを入れ、イオン交換水70gを加え溶解し更に希塩酸を加えpHを2とした後、\*

\*テトラメチルアンモニウムクロライド0.5gを加え均一な溶液とした。これをウォーターバスにて加温し、内温が60℃となったところでグリシジルメタクリレート50g及びヒドロキノンモノメチルエーテル0.1g溶液を無圧式滴下ロートに仕込み、内温を保ちながら2時間かけて徐々に滴下した。滴下終了後、内温を65℃に上げ5時間反応させた。反応終了後、反応溶液を3Lのエタノール中に攪拌投入し生成ポリマーを分離し、通法に従って精製・減圧乾燥し白色ポリマーを収率90%で得た。このポリマーの50wt%水溶液のpHは6.8であり、FT-IRによるスペクトルでは1630cm<sup>-1</sup>付近にC=Cの吸収を新たに認めた。

#### 【0031】製剤例9~13: 架橋性水溶性ポリマーの調製

製剤例8同様にグリシジルメタクリレートの添加量のみを表2のように変えた以外は製剤例8と同様にしてグラフト化を行い架橋性水溶性ポリマーの調製を調製した。結果を表2に記す。

#### 【0032】

【表2】

製剤例	GMA量 (g)	収率 (%)	pH
9 (製剤例2ポリマー使用)	84	95	6.7
10 (製剤例3ポリマー使用)	110	96	6.5
11 (製剤例4ポリマー使用)	131	93	6.8
12 (製剤例5ポリマー使用)	119	95	6.5
13 (製剤例6ポリマー使用)	126	90	6.5

#### 【0033】製剤例14: ポリアクリル酸の重合

攪拌モーター、温度計、環流冷却器及び窒素ガス導入管を備えた500mlの4つ口フラスコにアクリル酸モノマー100gを入れ、THF200ml及びBPO 0.1gを加え窒素置換しながら攪拌溶解した。これをウォーターバスにて加温し、環流温度で約7時間重合させた。反応終了後、反応溶液を3Lのエタノール中に攪拌投入し生成ポリマーを分離し、通法に従って精製・減圧乾燥し白色ポリマーを得た。収率は90%であった。GPCによる重合度は20000であった。

#### 【0034】製剤例15: アクリル酸-マレイン酸共重合物の合成

攪拌モーター、温度計、環流冷却器及び窒素ガス導入管を備えた500mlの4つ口フラスコにアクリル酸モノマー100g及びマレイン酸10gを入れ、THF200ml及びBPO 0.1gを加え窒素置換しながら攪拌※50

※溶解した。これをウォーターバスにて加温し、環流温度で約7時間重合させた。反応終了後、反応溶液を3Lのアセトン中に攪拌投入し生成ポリマーを分離し、通法に従って精製・減圧乾燥し白色ポリマーを収率85%で得た。GPCによる重合度は40,000であった。

#### 【0035】〔セメント粉末の調合〕

#### 製剤例16: フルオロアルミノシリケート粉体の調製

SiO<sub>2</sub> 240g、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 204g、CaO 186g、CaF<sub>2</sub> 52gの混合物を溶融した後、急冷し無色透明なガラスを得た。このガラスを振動ミルにて粉碎し目開き42μmの篩を通したものをフルオロアルミノシリケートガラス粉-Aとした。また、100gのフルオロアルミノシリケートガラス粉-Aの固体表面上にTEOS（エチルシリケート）10gを加水分解縮合して固体表面をシリカ被覆したものをフルオロアルミノシリケートガラス粉-Bとした。

## 11

【0036】〔ペーストの調製および物性測定〕

## 調合例 1

製剤例7で得たポリマー5gをイオン交換水20gに溶解し、更に $\gamma$ -ブチルヒドロパーオキシド0.01gを加え透明粘性溶液を調製した。これに、「グラスアイオノマーC粉」(松風社製)100gを乳鉢にて混練、真空脱泡しペーストA1を得た。別に「グラスアイオノマーC液」(松風社製)30gに「OX50」(日本アエロジル社製)20gを加え乳鉢にて混練、真空脱泡しペーストB1を得た。ペーストA1とB1とを表3に記載する割合で組み合わせせてセメントを調合し、ISO 9917:ウオーターベースセメント規格に準拠してセメント特性を評価した。試験結果を表3に記載する。

## 【0037】調合例 2~5

製剤例7のポリマーの代わりに製剤例8、9、10、11のポリマーを用いた以外は調合例1と同様にしてペーストA2、A3、A4、A5を調製し、表3の組み合わせにしながらセメントを調合した。得られたセメントをISO 9917:ウオーターベースセメント規格に準拠してセメント特性を評価した。試験結果を表3に記載する。

## 【0038】調合例 6

製剤例12で得たポリマー6gをイオン交換水14gに溶解し、更にクメンヒドロパーオキシド0.05gを加え透明粘性溶液を調製した。これに、製剤例16で作製したガラス67gを乳鉢にて混練、真空脱泡しペーストA6を得た。製剤例15で合成したアクリル酸-マレイン酸共重合体ポリマー20gにイオン交換水8g及び酒石酸3gを加え均一溶液とした後、表面をシラン処理した「OX50」(日本アエロジル社製)5gを加え乳鉢にて混練、真空脱泡しペーストB6を得た。ペーストA6とB6とを表3に記載する割合で組み合わせせてセメントを調合し、ISO 9917:ウオーターベースセメント規格に準拠してセメント特性を評価した。試験結果を表3に記載する。

## 【0039】調合例 7

製剤例13で得たポリマー7gを5℃のカンファーキノ飽和水28gに溶解した後トリエタノールアミン0.

## 12

2gを加え透明淡黄色粘性溶液を調製した。これに、製剤例16で作製したガラス140gを乳鉢にて混練、真空脱泡しペーストA7を得た。製剤例14で合成したポリアクリル酸ポリマー20gにイオン交換水8g及びアスコルビン酸0.1gを加え均一溶液とした後、表面をシラン処理した「OX50」5gを加え乳鉢にて混練、真空脱泡しペーストB7を得た。ペーストA7とB7とを表3に記載する割合で組み合わせせてセメントを調合し、ISO 9917:ウオーターベースセメント規格に準拠してセメント特性を評価した。試験結果を表3に記載する。

## 【0040】比較例 1

ナカライ社製ポリビニルアルコール(重合度500、ケン化度88%)5gをイオン交換水16gに溶解し、これに「グラスアイオノマーC粉」71gを乳鉢にて混練、真空脱泡しペーストA8を得た。別に「グラスアイオノマーC液」30gに「OX50」5gを加え乳鉢にて混練、真空脱泡しペーストB8を得た。ペーストA8とB8とを表3に記載する割合で組み合わせせてセメントを調合し、ISO 9917:ウオーターベースセメント規格に準拠してセメント特性を評価した。試験結果を表3に記載する。

## 【0041】比較例 2

ナカライ社製ポリビニルアルコール(重合度500、ケン化度88%)1gをイオン交換水5gに溶解し、更に、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(三菱レーヨン社製)5g、カンファーキノ0.05g、ジメチルアミノエチルメタクリレート0.03gを加えた。これに「グラスアイオノマーC粉」40gを乳鉢にて混練、真空脱泡しペーストA9を得た。別に「グラスアイオノマーC液」30gに「OX50」5gを加え乳鉢にて混練、真空脱泡しペーストB8を得た。ペーストA9とB9とを表3に記載する割合で組み合わせせてセメントを調合し、ISO 9917:ウオーターベースセメント規格に準拠してセメント特性を評価した。試験結果を表3に記載する。

## 【0042】

【表3】

	調合例							比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	1	2
ペーストAのNo.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ペーストBのNo.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ペーストAの使用量(g)	4.00	3.80	3.80	3.80	3.80	4.00	4.20	4.00	4.00
ペーストBの使用量(g)	3.00	2.90	2.90	2.90	2.90	3.00	3.00	3.00	3.00
圧縮強度(MPa)	150	160	170	178	175	200	190	70	120
被膜厚(μm)	20	19	20	21	21	22	19	21	21
W. T.	3'00"	3'00"	2'45"	2'30"	3'00"	3'00"	—	5'00"	—
S. T.	4'00"	4'30"	4'00"	4'00"	3'45"	4'00"	—	7'00"	—
モノマー溶出量 (μg/g)	検出限界 以下	検出限界 以下	検出限界 以下	検出限界 以下	検出限界 以下	検出限界 以下	検出限界 以下	検出限界 以下	488

(注1) モノマー溶出量は直径15mmの試験体を作成した後、10mlのイオン交換水中に37℃加温下に1週間放置した溶液をガスクロマトグラフィーにて測定した。

(注2) 調合例7及び8は光重合タイプであるため、W. T. およびS. T. は測定されない。

また光照射は(株)松風製「グリップライトII」を用い、光照射時間は30秒とした。

### 【0043】

【発明の効果】本発明の硬化性組成物、例えばセメントペースト組成物は、既調製のペースト同士を使用現場で混ぜ合わせるだけで、優れた生体組織接着性と優れた機\*

\* 械的特性をもつセメント硬化体得られるため、操作性に優れ、且つ実質的に低分子モノマーの溶出がないため、衛生面でも安全である。

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the jointing material for corrugated fibreboard for glass content material which can raise workability and bond strength especially about the jointing material for corrugated fibreboard used suitable for junction of the glass content material of glass or others.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, epoxy system adhesives, urethane system adhesives, etc. are used for adhesion of the member (it is hereafter named glass content material generically) which has a front face containing glass or glass. However, since these adhesives were usually liquefied, coating of the liquid glue was prepared and carried out on the occasion of adhesion, and it was forced the complicated activity of tacking carrying out of the part for jointing until it resulted in hardening. Therefore, the workability for adhesion was not able to be raised. In addition, in liquid glue, there was also a problem that there were many things containing various organic solvents, and they worsened work environment.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to offer the jointing material for corrugated fibreboard for glass content material which may discover sufficient bond strength, without being able to use suitable for junction of the glass content material of glass or others, and worsening workability and work environment.

[0004]

[Means for Solving the Problem] The compound with which invention according to claim 1 has an acrylic polymer and an epoxy group. It consists of a hardening mold pressure sensitive adhesive sheet which has the presentation containing the optical cationic initiator which induces the optical ring opening polymerization of an epoxy group. Said acrylic polymer receives the acrylate (meta) system monomer 100 weight section. It is the jointing material for corrugated fibreboard for glass content material characterized by being the polymer obtained by carrying out the polymerization of the presentation containing the silane coupling agent 0.1 which has the double bond which can be copolymerized - 10 weight sections to a \*\* (meta) acrylate system monomer.

[0005] Hereafter, the detail of this invention is explained.

(Acrylic polymer) In this invention, the above-mentioned acrylic polymer is used in order to give a pressure-sensitive adhesive property to the jointing material for corrugated fibreboard for glass content material concerning this invention. In this case, in order to give a pressure-sensitive adhesive property, as for the jointing material for corrugated fibreboard for glass content material, it is desirable to be constituted as there is a 1 more than ball tuck under a 120-degree C ambient atmosphere, and it is constituted so that it may become three or more at a room temperature more preferably.

[0006] In order to acquire a pressure-sensitive adhesive property, it is required for the balance of the wettability and cohesive force over adherend to be appropriate. Then, in order to acquire cohesive force, the above-mentioned acrylic polymer is used.

[0007] Moreover, in this invention, that to which copolymerization of the above-mentioned silane coupling agent was carried out is used for the acrylate (meta) system monomer as the above-mentioned acrylic polymer, and the adhesive property to glass or a glass content material front face is raised by it. In addition, in this specification, acrylate (meta) decides to use as an expression which includes the both sides of acrylate and methacrylate.

[0008] What uses as a principal component the alkyl (meta) acrylate whose carbon numbers of tetrahydrofurfuryl (meta) acrylate or an alkyl group are 1-14 as the above-mentioned (meta) acrylate system monomer is used suitably. As the above-mentioned alkyl (meta) acrylate, methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, n-octyl (meta) acrylate, iso nonyl (meta) acrylate, iso millimeter still (meta) acrylate, etc. can be mentioned, for example.

[0009] Furthermore, although it is not limited especially as long as it has the double bond in which the above-mentioned (meta) acrylate system monomer and copolymerization are possible as the above-mentioned silane coupling agent, gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane (the Shin-etsu chemistry company make, trade name: KBM503, etc.) and vinyltriethoxysilane (the Shin-etsu chemistry company make, trade name: KBM1003, etc.) can be illustrated, for example. Although copolymerization of the above-mentioned silane coupling agent is carried out to the above-mentioned alkyl (meta) acrylate monomer, in order to act like a kind of cross linking agent, the reinforcement of the adhesion hardened material finally obtained is raised.

[0010] Moreover, copolymerization of the above-mentioned silane coupling agent is carried out at a rate of 0.1 - 10 weight

section to the acrylate (meta) system monomer 100 weight section. Under in the 0.1 weight section, if the adhesive improvement effectiveness to the glass content material by copolymerization of a silane coupling agent is not enough and exceeds 10 weight sections, adhesion physical properties will fall.

[0011] In addition, two or more sorts of above-mentioned acrylic polymers may be used together. In order to hold the configuration of a hardening mold pressure sensitive adhesive sheet, although not necessarily limited especially about the molecular weight of the above-mentioned acrylic polymer, in order to demonstrate sufficient adhesiveness, 5 million or less are desirable [ it is desirable for weight average molecular weight to be 400,000 or more, and ].

[0012] Although not necessarily limited especially about the manufacture approach of the above-mentioned acrylic polymer, either, since a monomer kind is not limited, an optical radical polymerization is desirable. After carrying out sheet forming of the constituent containing the monomer component by which a radical polymerization is carried out, an optical radical polymerization initiator, the compound which has the below-mentioned epoxy group, and an optical cationic initiator since an acrylic polymer is constituted in making the above-mentioned optical radical polymerization generate an acrylic polymer, an acrylic polymer can be made to generate in a sheet by performing an optical radical polymerization. But sheet forming may be carried out after mixing the compound and the optical cationic initiator which have an epoxy group in this acrylic polymer after obtaining the acrylic polymer by which the optical radical polymerization was carried out.

[0013] Preferably moreover, as the above-mentioned optical radical polymerization initiator The optical radical polymerization initiator activated by the light of a wavelength field 360nm or more is used. As such an optical radical polymerization initiator For example, 4-(2-hydroxy ethoxy) phenyl (2-hydroxy-2-propyl) ketone, alpha-hydroxy - alpha, an alpha'-dimethyl acetophenone, a methoxy acetophenone, Acetophenone derivative compounds, such as a 2 and 2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone; Benzoin ethyl ether, Benzoin ether system compound [ , such as the benzoin propyl ether, ]; ketal derivative compound [ , such as benzyl dimethyl ketal, ]; -- halogenation ketone; -- acyl phosphoretted hydrogen oxide; -- acyl FOSUFONATO; -- screw-(2, 6-dimethoxybenzoyl)- 2, 4, and 4-trimethyl pentyl phosphoretted hydrogen oxide It can illustrate.

[0014] (Compound which has an epoxy group) In this invention, in order to irradiate the jointing material for corrugated fibreboard for glass content material and to make it harden light, the compound which has the above-mentioned epoxy group is blended. That is, ring opening polymerization is carried out with the cation generation kind with which the compound which has an epoxy group irradiated and generated light to the optical cationic initiator, and the jointing material for corrugated fibreboard for glass content material which consists of a hardening mold pressure sensitive adhesive sheet hardens.

[0015] As a compound which has the above-mentioned epoxy group, an epoxy resin is used suitably. As this epoxy resin, epoxy resins, such as the bisphenol A mold, a bisphenol female mold, a phenol novolak mold, a cresol novolak mold, a glycidyl ether mold, and a glycidyl amine mold, can be mentioned.

[0016] Moreover, epoxy group content oligomer can also be used suitably, for example, bisphenol A mold epoxy oligomer (for example, oil-ized shell epoxy company make, Epicoat 1001, 1002 grades) can be mentioned.

[0017] Furthermore, the addition polymer of the above-mentioned epoxy group content monomer or oligomer may be used, for example, a glycidyl-ized polyester, glycidyl-ized polyurethane, and glycidyl-ized poly acrylic etc. can be mentioned.

[0018] Other resinous principles etc. are blended or added to these, flexibility may be raised or improvement in adhesive strength or the crookedness force may be aimed at. Furthermore, as such a denaturation object CTBN (end carboxyl group content butadiene-acrylonitrile rubber) modified epoxy resin; Acrylic rubber, The epoxy resin to which pitch powder of the various rubber, such as NBR, SBR, isobutylene isoprene rubber, or polyisoprene rubber, was carried out; The epoxy resin; acrylic which denaturalized by the above liquid rubber, The epoxy resin; chelate modified epoxy resin which comes to add various resin, such as urethane, a urea, polyester, and styrene; a polyol modified epoxy resin etc. can be used.

[0019] (Optical cationic initiator) In this invention, since it activates by the ability irradiating light, and the above-mentioned optical cationic initiator generates the optical cationic polymerization initiation matter and can start a polymerization by the exposure of light, it can start a polymerization by low energy comparatively.

[0020] As the above-mentioned light, although proper light, such as ultraviolet rays and the light, can be used, wavelength (300nm or more and 360nm or less) of light is used preferably. Although it is not necessarily limited as long as the ring opening reaction of an epoxy group may be induced as the above-mentioned optical cationic initiator by the light of the wavelength to be used especially, an un-activity compound is preferably used in the wavelength field which induces the ring opening reaction of an epoxy group by light with a wavelength of 300-360nm, and exceeds 360nm, and onium salts, such as aromatic series diazonium salt, an aromatic series halo NIUMU salt, and aromatic series sulfonium salt, can be mentioned as such a compound, for example. As a concrete example of such onium salts For example, OPUTOMA SP-150 (Asahi Denka Kogyo K.K. make), OPUTOMA SP-170 (Asahi Denka Kogyo K.K. make), UVE-1014 (the General electronics company make), CD-1012 (Sartomer make), SAN-AID SI-60L (3 Japanese Federation of Chemical Industry Workers' Unions industrial company make), SAN-AID SI-80L (3 Japanese Federation of Chemical Industry Workers' Unions industrial company make), SAN-AID SI-100L (3 Japanese Federation of Chemical Industry Workers' Unions industrial company make), CI-2064 (Nippon Soda Co., Ltd. make), CI-2639 (Nippon Soda Co., Ltd. make), CI-2624 (Nippon Soda Co., Ltd. make), CI-2481 (Nippon Soda Co., Ltd. make), etc. can be illustrated.

[0021] In addition, the above-mentioned optical cationic initiator may be used independently, and may be used together two or more sorts. Furthermore, two steps may be stiffened using two or more optical cationic initiators from which effective activity wavelength differs. In addition, the jointing material for corrugated fibreboard for glass content material of this

invention may be made to contain a well-known thickener, a bulking agent, a coloring agent, a flame retarder, etc. in the range which does not check the purpose of this invention.

[0022] (Blending ratio of coal) Although it is suitably set according to the bond strength after the initial adhesive strength made into the purpose, and hardening etc. and is not especially limited in the hardening mold pressure sensitive adhesive sheet concerning this invention about the blending ratio of coal of the above-mentioned acrylic polymer and the compound which has an epoxy group, the compound which has an epoxy group is preferably blended at a rate of the 10 - 300 weight section to the acrylic polymer 100 weight section.

[0023] If sufficient bond strength may be unable to be obtained and the 300 weight sections are exceeded though light is irradiated and is stiffened when the blending ratio of coal of a compound which has an epoxy group is under 10 weight sections, the relative blending ratio of coal of an acrylic polymer may be unable to fall, and sufficient initial adhesive strength may be unable to be obtained.

[0024] Moreover, although it is not especially limited about the blending ratio of coal of the above-mentioned optical cationic initiator since it changes with the classes, let an optical cationic initiator preferably be the range of 0.01 - 5 weight section to the compound 100 weight section which has an epoxy group. Even if it irradiates light, and it may fully advance the ring opening reaction of an epoxy group, may be unable to obtain the high adhesion hardened material of bond strength and it blends exceeding 5 weight sections when the rate of an optical cationic initiator is under the 0.01 weight section, the operation which advances hardening may not increase more than it, but initial adhesion may decline conversely.

[0025] (Shaping of a hardening mold pressure sensitive adhesive sheet) Especially about the approach of fabricating the sheet containing the compound and the optical cationic initiator which have the above-mentioned acrylic polymer and an epoxy group, it is not limited but the general coating technique used from the former can be adopted. For example, although energy transfer to an optical cationic initiator is not caused after carrying out coating of the constituent containing the approach of obtaining a hardening mold pressure sensitive adhesive sheet by melting and carrying out coating of the constituent containing \*\* above-mentioned each component to a solvent, and making it drying it, the monomer used as the raw material of \*\* acrylic polymer, the compound that has an epoxy group, an optical cationic initiator, and an optical radical polymerization initiator, the ultraviolet rays of the long wavelength which triggers an optical radical polymerization reaction are irradiated, and the approach of carrying out bulk polymerization etc. can be mentioned.

[0026] Especially as the light source used in case an optical radical polymerization and optical cationic polymerization are made to start, it is not limited, for example, a low pressure mercury lamp, a medium-voltage mercury-vapor lamp, a high-pressure mercury-vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, a chemical lamp, a black light lamp, a microwave excitation mercury-vapor lamp, a metal halide lamp, etc. can be used. In this case, in order to prevent hardening of only a surface part and to promote internal hardening, it is desirable to cut light with a wavelength of 320nm or less, and to irradiate it.

[0027] (Glass content material) The composite which is not limited especially about the glass content material pasted up using the jointing material for corrugated fibreboard for glass content material concerning this invention, either, but contains glass on various glass or a front face is arbitration.

[0028] (Adhesion) It faces pasting up glass content material, such as glass, and the adherend which consists of glass content material or other ingredients using the jointing material for corrugated fibreboard for glass content material concerning this invention, and before sticking the jointing material for corrugated fibreboard for glass content material concerning this invention on the adherend of glass content material or another side, light is irradiated immediately after pasting at the jointing material for corrugated fibreboard for glass content material.

[0029] The jointing material for corrugated fibreboard for glass content material can be made to adhere to the adherend of glass content material and another side easily by the adhesiveness on the occasion of pasting. The above-mentioned optical cationic initiator is activated by the exposure of light, the ring opening polymerization of the compound which has an epoxy group advances, and hardening advances. Moreover, the silane coupling agent by which copolymerization is carried out in the above-mentioned acrylic polymer demonstrates the adhesion potentiation on the front face of glass, and combines with a glass content material front face. Therefore, the jointing material for corrugated fibreboard for glass content material will paste up with sufficient bond strength to glass content material. Therefore, adherend and glass content material can be firmly pasted up through the jointing material for corrugated fibreboard for glass content material concerning this invention.

[0030] Although it is not necessarily limited especially as long as the wavelength may activate an optical cationic initiator since the exposure of light is what is performed in order to activate an optical cationic initiator, light with a wavelength of 300-370nm is used preferably. In less than 300nm, if sufficient adhesive strength may not be obtained by internal un-hardening and it exceeds 370nm, the jointing material for corrugated fibreboard for glass content material stops being able to absorb sufficient light energy easily, and may not harden it.

[0031] Furthermore, about the exposure reinforcement of light irradiated on the occasion of hardening, it is 5 mW/cm<sup>2</sup>. Considering as the above is desirable. 5 mW/cm<sup>2</sup> In the following, an optical cationic initiator is not fully activated and hardening of the jointing material for corrugated fibreboard for glass content material may not fully advance.

[0032] In invention given in operation claim 1, since the above-mentioned jointing material for corrugated fibreboard for glass content material is constituted by the above-mentioned hardening mold pressure sensitive adhesive sheet, on the occasion of adhesion, glass content material can be pasted up with a dry construction method. That is, a hardening mold pressure sensitive adhesive sheet can stick on a glass content material front face easily in an ordinary state using the adhesion and cohesive force of the above-mentioned acrylic polymer.



[0033] Moreover, since the above-mentioned acrylic polymer has the configuration to which copolymerization of the silane coupling agent was carried out at an above-mentioned specific rate to the acrylate (meta) system monomer, this silane coupling agent forms a glass front face and covalent bond, and the bond strength to a glass content material front face is raised by it.

[0034] Moreover, by irradiating light, the compound which has an epoxy group carries out a polymerization, the above-mentioned hardening mold pressure sensitive adhesive sheet hardens, bond strength is fully raised and glass content material is firmly joined to other adherends.

[0035]

[Example] This invention is clarified by giving the un-limiting-example of this invention hereafter.

[0036] (Example 1) As the tetrahydrofurfuryl acrylate (it is written as THFA) 65 weight section, gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane (the Shin-etsu chemistry company make, lot number:KBM503), and an optical radical polymerization initiator, (2 and 6-dimethoxybenzoyl) - 2, 4, and 4-trimethyl pentyl phosphoretted hydrogen oxide (the Ciba-Geigy make --) Trade name : The IC1700 0.3 weight section and the epoxy compound (epoxy-resin [ by the oil-ized shell epoxy company ] trade name: Epicoat 828) 65 weight section, Stirring mixing of the constituent containing the optical cationic initiator (Asahi Denka Kogyo [ K.K. ] make trade name: OPUTOMA SP 170) 1.5 weight section was fully carried out, bubbling of the obtained photopolymerization nature constituent was carried out for 20 minutes with nitrogen gas, and dissolved oxygen was removed.

[0037] The above-mentioned photopolymerization nature constituent is fabricated so that a front face may serve as thickness of about 200 micrometers after an appropriate time between the 1st [ by which mold release processing was carried out ], and 2nd PET (polyethylene terephthalate) film, and it is light with a wavelength of 400nm the exposure reinforcement of 1.0mW/cm from one PET film side 2 It irradiated for 15 minutes so that it might become, and the jointing material for corrugated fibreboard for glass content material which consists of a hardening mold pressure sensitive adhesive sheet pinched by the 1st and 2nd PET film was obtained.

[0038] (Example 2) It replaced with gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, and if it removed having used vinyltriethoxysilane (the Shin-etsu chemistry company make, lot number:KBM1003), the jointing material for corrugated fibreboard for glass content material which consists of a hardening mold pressure sensitive adhesive sheet like an example 1 was obtained.

[0039] (Example of a comparison) If it removed having not used gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, the jointing material for corrugated fibreboard for glass content material which consists of a hardening mold pressure sensitive adhesive sheet like an example 1 was obtained.

[0040] (Adhesion) They are ultraviolet rays with a wavelength of 365nm to the field where the jointing material for corrugated fibreboard for glass content material obtained in examples 1 and 2 and the example of a comparison is cut in 20mmx20mm magnitude, it exfoliates, one PET film is stuck on glass adherend with a 25mmx1000mmx thickness of 1mm, the PET film of another side is exfoliated, and the jointing material for corrugated fibreboard for glass content material is exposed after an appropriate time Exposure on-the-strength 25 mW/cm<sup>2</sup> Become. It irradiated for 1 minute. The 2nd adherend which consists of glass prepared less than for ten like the above after the exposure is stuck, a layered product is obtained, and it is 5kg/cm<sup>2</sup> to this layered product. The pressure was applied in the thickness direction for 1 minute, and was stuck to it by pressure, and the test piece which comes to stick one pair of glass adherends with the above-mentioned jointing material for corrugated fibreboard for glass content material was obtained.

[0041] The above-mentioned test piece was left for seven days under 23 degrees C and the environment of 65% of relative humidity, 0.5mm variation rate for /was given in the shear direction after an appropriate time, and the maximum load at the time of destruction for a joint arising was measured. This maximum load was made into shear adhesive strength. A result is shown in the following table 1.

[0042]

[Table 1]



		実施例 1	実施例 2	比 較 例
配 合 ( 単 位 は 重 量 部 )	THFA	65	65	65
	γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシ { 信越化学社製 : KBM503 } シラン	1.0		
	ビニルトリエトキシシラン { 信越化学社製 : KBM1003 }		1.0	
	エポキシ化合物 { 油化シェルエポキシ社製 : エピコートEP828 }	65	65	65
	エポキシ樹脂 { 新日本理化学社製 : リカレジンBEO60E }			30
	光ラジカル開始剤 { チバガイギー社製 : IC1700 }	0.3	0.3	0.3
	光カチオン重合開始剤 { 旭電化工業社製 : オプトマーSP170 }	1.5	1.5	1.5
剪断接着力 (kg/cm <sup>2</sup> )		15	18	8

[0043] Since a silane coupling agent was not used in the example of a comparison so that clearly from Table 1, shear adhesive strength is 8kg/cm<sup>2</sup>. It was low. On the other hand, shear adhesive strength probably because it used the above-mentioned silane coupling agent in the examples 1 and 2, respectively is 15kg/cm<sup>2</sup> and 18kg/cm<sup>2</sup>. It was very high.

[0044]

[Effect of the Invention] According to invention according to claim 1, by the ordinary state, it can stick on a glass content material front face easily according to the adhesion of an acrylic polymer. If the above-mentioned light is irradiated, ring opening polymerization of an epoxy group is advanced and the jointing material for corrugated fibreboard for glass content material is stiffened, glass content material and other adherends will be firmly joined by advance of hardening. furthermore, since specification appears in an acrylate (meta) system monomer comparatively, copolymerization of the above-mentioned silane coupling agent is carried out [ above-mentioned ] to it and a silane coupling agent serves as a binder of a glass front face and adhesives to a glass content material front face, the bond strength of a glass content material front face and the last hardened material of the jointing material for corrugated fibreboard for glass content material concerning this invention is raised effectively.

[0045] Since the jointing material for corrugated fibreboard for glass content material concerning this invention is what can be joined with a dry construction method as mentioned above, it is excellent in workability and cannot cause contamination of work environment easily, either. Moreover, eye tacking is not necessarily needed until hardening is finally completed, since it may adhere to glass content material according to the adhesion of an acrylic polymer. Therefore, workability can be raised also from the point of not requiring eye tacking.

[0046] Furthermore, in liquid glue, since the jointing material for corrugated fibreboard for glass content material concerning this invention can adhere to a glass content material front face as mentioned above to spreading nonuniformity etc. having arisen and the partial adhesive agent having arisen by it using adhesion, it is hard to produce the poor adhesion by such spreading nonuniformity etc.

[Translation done.]